

Opracowanie innowacyjnej metody wytwarzania aktywnych chemicznie nanopokryć na formy i rdzenie

Development of innovative method to procedure chemically active nano-coatings for moulds and cores

Katarzyna Szczepaniak-Lalewicz¹, Jerzy Tybulczuk²

¹Instytut Odlewnictwa, Centrum Projektowania i Prototypowania, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

²Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

¹Foundry Research Institute, Centre for Designing and Prototyping, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

²Foundry Research Institute, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

E-mail: katarzyna.szczepaniak@iod.krakow.pl

Streszczenie

Podjęte zostały próby opracowania nowej generacji funkcjonalnych nanopokryć stosowanych w przemyśle odlewniczym. Badania ukierunkowane były na wprowadzenie nowoczesnych, innowacyjnych pokryć opartych na nanocząstkach odlewanych elementów oraz aktywnych związków chemicznych, co pozwoli w czasie krzepnięcia metalu na dyfuzję tych pierwiastków do powierzchni krzepnącego stopu (odlewu) oraz na uzyskanie zmian struktury powierzchniowej przez powstanie węglików, które w efekcie spowodują znaczący wzrost odporności na ścieranie w ten sposób uzyskanej powierzchni odlewu.

Słowa kluczowe: masy ceramiczne, stopy żelaza, nanopokrycia, suspensja koloidalna tlenków metali (spoiw), modyfikacja, dyfuzja

Abstract

Tests were conducted to develop a new generation of functional nano-coatings used in the foundry industry. The research focused on the introduction of modern and innovative coatings based on nanoparticles of cast elements and active chemical compounds, which during metal solidification will allow the diffusion of these elements into the surface of the solidifying alloy (casting) with the resulting change in the structure of the casting surface owing to the formation of carbides, conferring a significant increase of abrasion wear resistance thereby gaining casting surface.

Keywords: ceramic slurry, iron alloys, nano-coatings, colloidal suspension of metal oxides (binders), modification, diffusion

1. Wstęp

Celem badań było opracowanie suspensji koloidalnych pokrycia na formy i rdzenie odlewnicze, umożliwiających w prosty sposób uzyskanie w krzepącym odlewie zmiany właściwości powierzchni wybranego jego fragmentu, a szczególnie wyraźnego wzrostu jego odporności na ścieranie. Taka zmiana nastąpi w wyniku dyfuzji zawartych w pokryciu pierwiastków węglotwórczych o nanowymiarach do odlewu w miejscu, gdzie naniesiono według metody wytapianych modeli takie pokrycie.

Znane są w literaturze sposoby utwardzania powierzchni odlewów, polegające na poddawaniu ich

1. Introduction

The purpose of the research was to develop colloidal suspensions of the coating for moulds and cores enabling in a simple manner to obtain the changes of the properties of the surface of the selected fragment of solidifying casting and specifically a marked increase of its abrasion wear resistance. This change would take place as a result of the diffusion of the carbide-forming nano-elements contained in the casting in the place, where such a coating was applied in accordance with the method of the cast models.

The literature describes the methods of solidification of the surfaces of the castings concerning their

obróbce cieplnej lub cieplno-chemicznej, hartowaniu powierzchniowemu, utwardzaniu lokalnemu przez stosowanie ochładzalników [1–2]. Jednym ze sposobów jest utwardzanie powierzchni odlewów przez wytwarzanie warstw wierzchnich nanoszonych metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej cienkiej warstwy metalu węglilotwórczego, następnie wygrzewaniu w odpowiednio wysokiej temperaturze i dalej ochładzaniu do temperatury otoczenia. Proponowana przez Instytut Odlewnictwa metoda utwardzania (zmiana właściwości) określonej części odlewu polega na pokryciu wybranego fragmentu formy odtwarzającej powierzchnię odlewu pokryciem wytworzonym jako suspenzja w odpowiednim nanożelu pierwiastków silnie węglilotwórczych i mieszaniny lub związków o wymiarach nano, a następnie – po wysuszeniu – zalanie ciekłym metalem lub stopem [3].

W czasie krzepnięcia następuje dyfuzja zawartych w pokryciu pierwiastków do krzepnącego metalu, dzięki temu w zależności od czasu krzepnięcia wybranego fragmentu odlewu uzyskuje się utwardzony fragment lub w innym aspekcie zmienioną właściwość tego fragmentu odlewu.

2. Metodyka badawcza

Metodyka badawcza nanoszenia kompozycji pokrycia na formy i rdzenie odlewnicze polegała na wymieszaniu odpowiedniej kompozycji proszków o wymiarach nano- i mikrometrycznych, pierwiastków i związków silnie węglilotwórczych o symbolach A-M1-G10, B-MAWC1, C-W-metal, D-B65, E-Zirconium (IV) Carbide, F-630 HT, G-Silicon Carbide lub ich związków razem z nanożelami typu np. krzemian (Ludox SK), yttria lub cyrkonia w odpowiednich proporcjach, pozwalających uzyskać konsystencję przydatną do naniesienia drogą pomalowania wybranego fragmentu formy lub rdzenia. Dokładny skład zapewniający odpowiednią konsystencję, umożliwiającą dyfuzję do powierzchni krzepnącego odlewu, został ustalony w wyniku prób.

Pozytywny wynik pracy będzie miał korzystne oddziaływanie na uproszczenie metod zmiany właściwości wybranych i żądanych przez konstruktora fragmentów odlewu. Pozwoli uniknąć obróbki cieplnej i związanych z tym procesów szkodliwego oddziaływania na środowisko (np. temperatura, ewentualne szkodliwe związki) oraz znacznie obniży koszty wytwarzania.

2.1. Metodyka określania wielkości cząstek składników masy ceramicznej

Rozkład wielkości cząstek proszków węglilotwórczych mierzono metodą dyfrakcji światła (przy użyciu dyfraktometru laserowego – Mastersizer 2000), umożliwiającą wyznaczenie wielkości cząstek w szerokim zakresie od 40 nm do 500 μm . Metoda ta daje dobre

thermal treatment or thermal-chemical treatment, surface, hardening, local hardening through use of chills [1–2]. One of the methods concerns the hardening of the casting surface by building the top surfaces applied under the method of physical deposition from the gas phase of a thin layer of carbide-forming metal, followed by heating in adequately high temperature and cooling down to ambient temperature. The hardening method (change of properties) of the determined part of the casting proposed by the Foundry Institute concerns the covering of a selected fragment of the mould duplicating the surface of the casting with the coating created as a suspension in the appropriate nano-gel of strong carbide-formers and the nano-mixture or nano-compounds and subsequently – after drying – pouring over with a liquid metal or alloy [3].

The elements contained in the coating diffused into the hardening metal during the solidification stage, which depending on the solidification time of a selected fragment of the mould allows obtaining a hardened fragment or a property of this fragment of the casting modified in another aspect.

2. Research method

The research methodology of applying the coating composition on the casting moulds and cores concerned the mixing of appropriate compositions of nano-powders and micrometric powders, strong carbide formers of symbols A-M1-G10, B-MAWC1, C-W-metal, D-B65, E-Zirconium (IV) Carbide, F-630 HT, G-Silicon Carbide or their compounds with nano-gels of e.g. silicate (Ludox SK) type, yttrium or zirconium in appropriate proportions, allowing to obtain the consistency suitable for application by painting a selected fragment of the mould or the core. The detailed compositions ensuring the appropriate consistency enabling the diffusion into the surface of the hardening casting was determined as a result of the tests.

The positive result of the work will have a favourable impact on simplification of the methods of changing the properties of selected fragments of the casting requested by the constructor. It will allow avoiding thermal treatment and the associated processes that have a negative environmental impact (e.g. temperature, potential harmful compounds) and significantly reduce production costs.

2.1. Methodology of determining the size of the particles of slurry components

Distribution of the sizes of particles of carbide-forming powders was measured under the light diffraction method (with the use of laser diffractometer – Mastersizer 2000), enabling the determination of the size of the particles in a broad range from 40 nm to 500 μm .

wyniki dla suspensji polidispersyjnych (np. mączek materiałów ogniotrwałych).

Dyfrakcja to zjawisko fizyczne zmiany kierunku rozchodzenia się fali na krawędziach przeszkód. Jeżeli wiązka fal przechodzi przez wąską szczelinę lub omija bardzo cienki obiekt, to zachodzi zjawisko ugięcia. Zgodnie z zasadą Huygensa każdy punkt w pobliżu krawędzi przeszkody staje się nowym źródłem fali.

Istnieje wiele modeli opisujących sposób rozpraszania i absorpcji światła przez cząstki materii. Jednym z podstawowych jest model Frauhofera. W analizie wielkości ziarna dyfraktometrem Mastersizer wykorzystywany jest bardziej precyzyjny model Mie. Zakres wielkości cząstek mierzonych przez urządzenie mieści się w przedziale od $0,02 \mu\text{m}$ do $2000 \mu\text{m}$ ($2 \cdot 10^{-5}$ – 2 mm). Cząstki znajdujące się w zawieszynie przechodzą przez celę pomiarową, gdzie skanowane są przez wiązkę laserową. Rozmiar cząstek jest obliczany z wyniku pomiaru pola dyfrakcji wiązki laserowej powstającej na cząstkach, a odczytywany na powierzchni detektora. Detektor składa się z wielu osobnych czujników, z których każdy zbiera rozproszone światło z pewnego zakresu kątów. Szereg detektorów robi „ujęcie” światła rozproszonego na cząstkach przechodzących akurat przez wiązkę laserową. Zrobienie tylko jednego „ujęcia” nie byłoby reprezentatywne dla całej próbki, dlatego aparat robi wiele „ujęć” i wyciąga średnią z wyników. Zazwyczaj podczas każdego pomiaru jest wykonywanych około 2000 „ujęć”, a każde trwa 1 ms.

2.2. Metodyka badania zwilżalności

Zwilżalność powierzchni modelu przez spoiwa oraz ciekłe masy ceramiczne jest podstawowym parametrem, który decyduje o jakości odlewów. Cecha ta wpływa przede wszystkim na stopień absorpcji i agregacji „powierzchni” [4–8]. Aby poprawić zwilżalność, stosuje się modyfikację składu spoiwa przez dodatek substancji powierzchniowo czynnych, a także zaleca się poprawę powierzchni modelu przez modyfikację. Aby określić efektywność modyfikacji, należy wykonać pomiary kąta zwilżania badanego spoiwa. Badanie to jest związane ze zjawiskami fizycznymi, które zachodzą na powierzchni materiałów. Zasadniczym zjawiskiem występującym na powierzchni materiałów jest energia powierzchniowa, której wielkość wpływa na takie czynniki, jak: wodochłonność, hydrofilność lub hydrofobowość danego materiału [9–12]. Została przedstawiona metoda pomiaru tego parametru na podstawie kształtu leżącej kropli.

Celem pomiarów było określenie zwilżalności mas ceramicznych z dodatkami spoiwa i pierwiastków węglotwórczych, w ustalonej temperaturze w warunkach laboratoryjnych, przez pomiar kąta zwilżalności. Do badań wybrano najczęściej stosowane dodatki do

This method provides good results for polydisperse suspensions (e.g. fire-resistant material dusts).

Diffraction as a physical phenomenon changes the direction of propagation of the wave at the edges of the obstacle. If the wave travels through a narrow slit or bypasses a very thin object the wave diffraction phenomenon occurs. Pursuant to Huygens's principle each point near the edge of the obstacle becomes a new wave source.

There are many models describing the method of light dispersion and absorption by matter particles. Fraunhofer's model is one of the basic ones. A more precise Mie model is used in the analysis of the grain changes with Mastersizer diffractometer. The range of the sizes of the particles measured by the device stays within the range from $0.02 \mu\text{m}$ to $2000 \mu\text{m}$ ($2 \cdot 10^{-5}$ – 2 mm). The particles contained in the suspension go through a measuring cell, where they are scanned by a laser beam. The size of the particles is calculated from the result of the laser beam diffraction field measurement created on the particles and is read on the surface of the detector. The detector consists of many separate sensors, with each of them collecting the dispersed light from a certain range of the angles. The series of detectors “takes a shot” of the light dispersed on the particles travelling at the time through the laser beam. Taking just one “shot” would not be representative for the entire sample and therefore the device takes many “shots” and derives an average result. Usually approx. 2000 “shots” are taken during each measurement and each of them takes 1 ms.

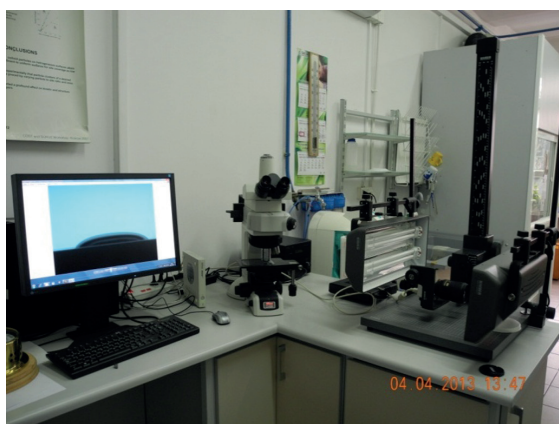
2.2. Wetting researching methodology

The wetting of the model surface by the binders and slurry is the basic parameter determining the quality of the castings. This parameter affects primarily the degree of absorption and aggregation of the surface [4–8]. The composition of the binder is modified by addition of surfactants in order to improve the wetting and it is recommended to improve the model's surface through modification. The measurement of the wetting angles of the researched binder should be conducted in order to determine the effectiveness of modification. This research is related to physical phenomena taking place on the surface of the materials. The essential phenomenon observed on the surface of the materials concerns surface energy, whose volume affects such factors as: water absorption, hydrophilicity or hydrophobicity of the given material [9–12]. The measurement method of this parameter is presented on the basis of the shape of the laying drop.

The purpose of the measurements was to determine the wettability of slurry with the addition of the binder and carbide-formers at a determined temperature in laboratory conditions by the measurement of the wetting angle. The most often used additives to slurry were

materiałów ceramicznych. Badania zostały wykonane w laboratorium fizykochemicznym Centrum Projektowania i Prototypowania w Instytucie Odlewnictwa.

Badania przeprowadzono, wykorzystując stanowisko pomiarowe składające się z mikroskopu Nikon Eclipse LV100 wyposażonego w obiektyw Nikon DS-Fi1 / AF-S Micro Nikkor 60 mm, 1-2.8G ED (rys. 1), oprogramowanie do mikroskopu NIS ELEMENTS F3.2, oprogramowanie do badania kąta zwilżalności *drop_analysis* oraz komorę klimatyczną firmy POL-EKO (rys. 2), w której zostały ustabilizowane warunki pomiarów. *Drop_analysis* jest oprogramowaniem służącym do określania kąta zwilżania. Program ten automatycznie wylicza prawy i lewy kąt zwilżania dla każdej fotografii.



Rys. 1. Stanowisko pomiarowe do badania zwilżalności
Fig. 1. Measuring stand for wetting test

Pomiary kąta zwilżania wykonano po czasie 5 s w atmosferze powietrza, w której wilgotność $w = 54\%$, ciśnienie $p = 1005$ hPa, temperatura $T = 23^\circ\text{C}$. Pomiar wykonano po ustaleniu równowagi w układzie zgodnie z równaniem równowagi sił Younga. Uśrednioną wartość kąta zwilżania wyznaczono z 3–5 pomiarów w wyniku bezpośredniej obserwacji z obu boków kropli cieczy osadzonej na badanym podłożu. Mierzone średnice kropli wynosiły 6 mm.

Badania zostały wykonane na modelach woskowych firmy Specodlew sp. z o.o. Po dokładnym oczyszczeniu oraz odtłuszczeniu alkoholem etylowym powierzchni została nałożona masa ceramiczna o tej samej objętości 0,1 ml. Skład masy woskowej stosowanej jako podkładka: parafina 70% wag., stearyna 20% wag., воск polietylenowy VP1, VP2 – 10% wag., wypełniacze (stosowane w celu zlikwidowania skurczu, czyli zmniejszenia objętości przy wzroście temperatury). Chropowatość powierzchni wosku określona z wykorzystaniem metody mikroskopii AFM i wyniosła poniżej 0,5 μm .

used for the research. The research was conducted at the physiochemical laboratory of the Design and Prototyping Centre of the Foundry Research Institute.

The research was conducted with the support of the testing station consisting of Nikon Eclipse LV100 microscope equipped with Nikon DS-Fi1 / AF-S Micro Nikkor 60 mm, 1-2.8G ED lenses (Fig. 1), software for microscope NIS ELEMENTS F3.2, software for researching of the wetting angle *drop_analysis* and climate chamber manufactured by POL-EKO (Fig. 2), in which the conditions of the measurements were stabilised. *Drop_analysis* is software used to determine the wetting angle. This programme automatically calculates the left and right wetting angle for each photo.



Rys. 2. Próbki umieszczone w komorze klimatycznej
Fig. 2. The samples placed in the climate chamber

The measurements of the wetting angle were taken after 5 s in air atmosphere, in which the humidity $w = 54\%$, pressure $p = 1005$ hPa, temperature $T = 23^\circ\text{C}$. The measurements were conducted after the determination of the balance in the system according to the Young forces balance equation. The mean value of the wetting angle was determined on the basis of 3–5 measurements as a result of a direct observation on both sides of the liquid drop deposited on the tested substrate. The measured diameters of the drops were 6 mm.

The research was conducted on wax models manufactured by Specodlew sp. z o.o. Following the thorough cleaning and degreasing of the surface with ethyl alcohol, a slurry was applied of the same volume 0.1 ml. The composition of the wax compound used as a base: paraffin 70 wt. %, stearin 20 wt. %, polyethylene wax VP1, VP2 – 10 wt. %, fillers (used in order to eliminate shrinking, i.e. a decrease of volume with an increase in temperature). The roughness of the wax surface determined with the use of AFM microscope was below 0.5 μm .

3. Wyniki

Przeprowadzone prace obejmowały otrzymywanie masy ceramicznej stosowanej w metodzie wytapianych modeli do nakładania pierwszej warstwy na modele woskowe.

Masa zawierała: proszki pierwiastków metali węglotwórczych 0,5% wag., mączkę ceramiczną kwarcową 30–33% wag., Rokafonol 1% wag., antyspianiacz 0,5% wag., Ludox 65–68% wag. Lejność, czyli lepkość kinematyczna masy ceramicznej, mierzona kubkiem Forda o średnicy wypływu 6 mm wynosiła 16–17 s.

3.1. Skład suspensji:

1. Proszki o wymiarach nano- i mikrometrycznych, materiałów silnie węglotwórczych, o symbolach A-M1-G10, B-MAWC1, C-W-metal, D-B65, E-Zirconium (IV) Carbide, F-630 HT, G-Silicon Carbide, które stanowią odparafinowaną mieszankę do produkcji węglotwórczych (tab. 1).

Tabela 1. Charakterystyka użytych do pomiarów próbek proszków węglotwórczych
Table 1. Description of carbide-forming powder samples used for the measurement

Oznaczenie próbki / Sample determination	Nazwa/Name	Opis/Description
A	M1-G10	Skład chemiczny (% wag.): Węglik wolframu WC = 93,50 Kobalt Co = 6,50 / Chemical composition (wt. %): Wolfram carbide WC = 93.50 Cobalt Co = 6.50
B	MAWC1	—
C	W Metal	—
D	B65	Skład chemiczny (% wag.): Węglik wolframu WC = 85,00 Kobalt Co = 15,00 / Chemical composition (wt. %): Wolfram carbide WC = 85.00 Cobalt Co = 15.00
E	Węglik cyrkonu (IV) / Zirconium (IV) carbide	Proszek, 5 micron, 99% / Powder, 5 micron, 99%
F	G30 HT	—
G	Węglik krzemu / Silicon carbide	Nanoproszek/nanopowder

2. Spoiwa typu np. yttria, cyrkonia, Ludox w odpowiednich proporcjach.

3.2. Rozkład wielkości cząstek

Przeprowadzono rozkład wielkości cząstek dla próbek A–D. Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono rozkład cząstek dla dwóch próbek A (rys. 3) i D (rys. 4), które wybrano do dalszych badań ze względu na charakter

3. Results

The research included obtaining a slurry used in the cast models method for the application of the first layer on the wax models.

The ceramic slurry contained: powders of carbide-formers 0.5 wt. %, silicone ceramic dust 30–33 wt. %, Rokafonol 1 wt. %, anti-foaming agent 0.5 wt. %, Ludox 65–68 wt. %. Castability, i.e. the kinematic viscosity of the ceramic slurry, measured with Ford viscosity cup of outflow diameter of 6 mm, was 16–17 s.

3.1. Composition of the suspension:

1. The nano and micrometric powders of strong carbide-formers of symbols A-M1-G10, B-MAWC1, C-W-metal, D-B65, E-Zirconium (IV) Carbide, F-630 HT, G-Silicon Carbide, which constitute a dewaxed mixture for production of sintered carbides (Table 1).

2. The binders such as yttrium, zirconium, Ludox in appropriate proportions.

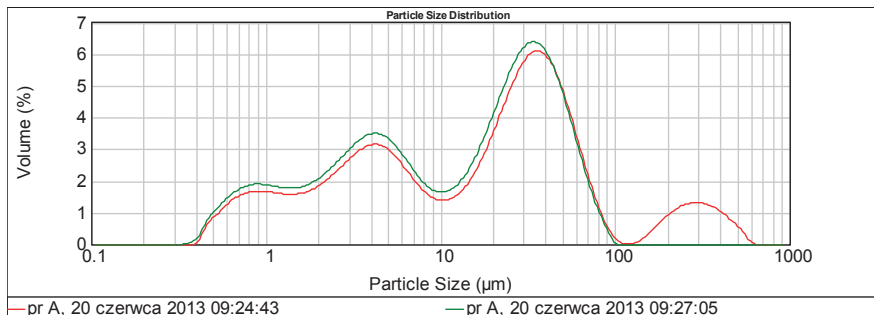
3.2. Particle size distribution

Particle size distribution was performed for samples A–D. Figures 3 and 4 present the particle distribution for two samples A (Fig. 3) and D (Fig. 4), which were selected for further research because of their polydis-

polidispersyjny i ich aktywność. Pozostałe wyniki rozkładu wielkości cząstek proszków węglilotwórczych zestawiono w tabeli 2.

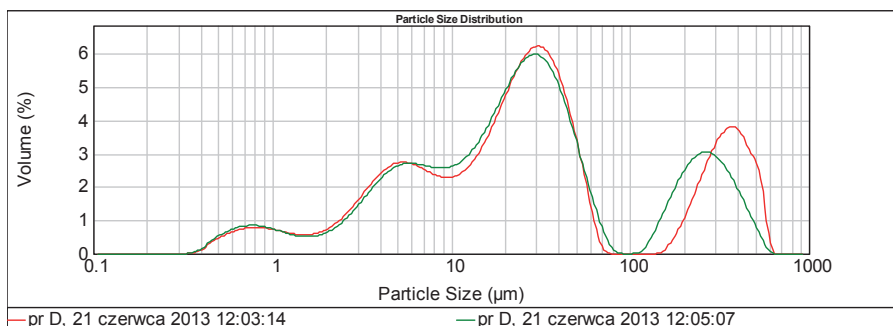
perse character and their activity. The other results of the particle size distribution of carbide-forming powders are summarised in Table 2.

Próbka A / Sample A



Rys. 3. Wielkości cząstek dla próbki A: $d_1 = 0,893 \mu\text{m}$, $d_2 = 3,991 \mu\text{m}$, $d_3 = 37,7 \mu\text{m}$, $d_4 = 317 \mu\text{m}$
 Fig. 3. Particle sizes for sample A: $d_1 = 0.893 \mu\text{m}$, $d_2 = 3.991 \mu\text{m}$, $d_3 = 37.7 \mu\text{m}$, $d_4 = 317 \mu\text{m}$

Próbka D / Sample D



Rys. 4. Wielkości cząstek dla próbki D: $d_1 = 0,79 \mu\text{m}$, $d_2 = 5,6 \mu\text{m}$, $d_3 = 31,7 \mu\text{m}$, $d_4 = 355 \mu\text{m}$
 Fig. 4. Particle sizes for sample D: $d_1 = 0.79 \mu\text{m}$, $d_2 = 5.6 \mu\text{m}$, $d_3 = 31.7 \mu\text{m}$, $d_4 = 355 \mu\text{m}$

Tabela 2. Wielkości cząstek proszków węglilotwórczych
 Table 2. Particle sizes of carbide-forming powders

Oznaczenie próbki / Sample determination	Wielkość cząstek / Particle size
A	$d_1 = 0,893 \mu\text{m}$, $d_2 = 3,991 \mu\text{m}$, $d_3 = 37,7 \mu\text{m}$, $d_4 = 317 \mu\text{m}$
B	$d_1 = 5,0 \mu\text{m}$, $d_2 = 44,8 \mu\text{m}$, $d_3 = 282,50 \mu\text{m}$
C	$d_1 = 4,4 \mu\text{m}$, $d_2 = 25,2 \mu\text{m}$
D	$d_1 = 0,79 \mu\text{m}$, $d_2 = 5,6 \mu\text{m}$, $d_3 = 31,7 \mu\text{m}$, $d_4 = 355 \mu\text{m}$
E	$d_1 = 6,3 \mu\text{m}$
F	$d_1 = 0,89 \mu\text{m}$, $d_2 = 4,4 \mu\text{m}$
G	$d_1 = 0,178 \mu\text{m}$, $d_2 = 0,56 \mu\text{m}$

Wielkość cząstek spoiwa Ludox wynosi $d_{sr} = 36,3 \text{ nm}$. Wykonano również pomiar stabilności spoiwa w czasie, który wynosi $\xi = -29,7 \text{ mV}$. Stabilność spoiwa w czasie określono z pomiaru ruchliwości elektrofo-

The particle size of Ludox binder is $d_{av} = 36.3 \text{ nm}$. The measurement of binder stability over time was performed as well, which is $\xi = -29.7 \text{ mV}$. The binder stability over time was determined on the basis of electrophoretic

retencyjnej tego spoiwa mierzonej analizatorem ZETA-SIZER NANO.

3.3. Zwilżalność

3.3.1. Chropowatość podkładki woskowej

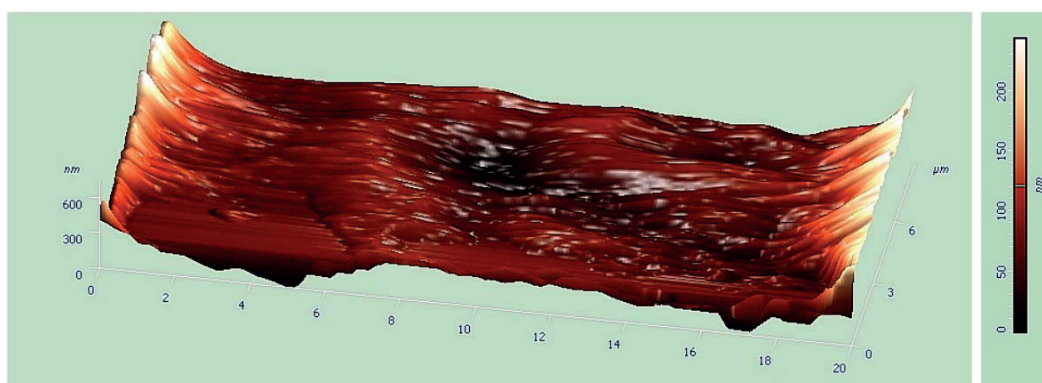
Do badań chropowatości zastosowano mikroskop sił atomowych NT-MDT z mikroskopem optycznym firmy Olympus pracujący w trybie bezkontaktowym, nazywanym też trybem dynamicznym, służący do pomiarów topografii powierzchni materiałów miękkich, tj. wosków, polimerów. Płytki woskowe służyły jako podkładki do badania kątów zwilżania. Badania zostały wykonane na modelach woskowych firmy Specodlew sp. z o.o., po ich dokładnym oczyszczeniu oraz odtłuszczeniu.

mobility of this binder measured by the ZETASIZER NANO analyser.

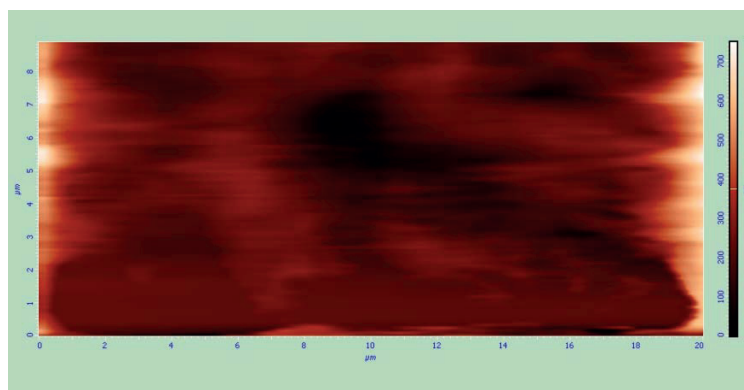
3.3. Wetting

3.3.1. Roughness of wax plates

The roughness tests were conducted with the use of the NT-MDT atomic forces microscope with optical microscope manufactured by Olympus working in the contact-free mode, i.e. in dynamic mode, used for measurement of topography of the surfaces of soft materials, i.e. wax, polymers. The wax plates were used as the bases for researching of wetting angles. The research was performed on wax models manufactured by Specodlew sp. z o.o. following thorough cleaning and degreasing.



a)



b)

Rys. 5. Topografia powierzchni wosku: a) trójwymiarowy wykres nierówności b) mapa topografii powierzchni

Fig. 5. Wax surface topography: a) 3D graph of surface irregularities b) surface topography map

Wyniki zaprezentowano w formie graficznej jako mapę topografii powierzchni (rys. 5), jak również pokazano obrazy badanych powierzchni w formie wykresów trójwymiarowych, badania przeprowadzono w celu określenia chropowatości powierzchni jako jednego z elementów mającego wpływ na wynik pomiaru kąta zwilżania. Metoda AFM pozwala zmierzyć wartości chropowatości powierzchni, a przez to wyznaczyć takie

The results are presented in graphical form as a surface topography map (Fig. 5) and the images of the tested surfaces are shown in the form of 3D graphs. The tests were performed to determine the roughness of the surfaces as one of the elements affecting the result of the wetting angle measurement. The AFM method allows measuring the surface roughness values and thus determining such parameters as the maxi-

parametry, jak maksymalna i minimalna wartość nierówności oraz średnie arytmetyczne odchylenia profilu od linii średniej R_a . Obszar próbki w płaszczyźnie XY, na którym został przeprowadzony pomiar podczas jednego skanowania wynosił $10 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$, a czas jednego procesu skanowania wyniósł około 5 minut. Zakres pomiarowy w kierunku osi Z, a zatem maksymalna wartość chropowatości, którą można zmierzyć za pomocą tego mikroskopu wynosi $\pm 1 \mu\text{m}$. Maksymalny błąd w kierunku osi Z to $\pm 3 \text{ nm}$.

Obliczona średnia chropowatość R_a dla tej powierzchni wynosi $R_a = 51,3 \text{ nm}$, natomiast parametr $R_q = 67,6 \text{ nm}$. Suma maksymalnej i wartości bezwzględnej minimalnej chropowatości wynosi $\Delta Z_{\text{max}} = 475,9 \text{ nm}$. Średnia chropowatość obliczona była z dziewięciu skanowanych próbek wosków. Badania wykonano w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera w Krakowie.

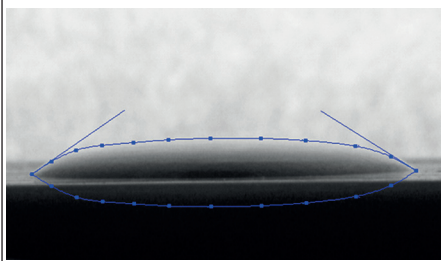
3.3.2. Masa ceramiczna (próbka)

parametry, jak maksymalna i minimalna wartość nierówności oraz średnie arytmetyczne odchylenia profilu od linii średniej R_a . The area of the sample in XY plane, on which the measurement was conducted during a single scan was $10 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$, and the time of a single scanning process was approx. 5 minutes. The measuring range in the direction of Z axis and thus the maximum roughness value measurable with the use of this microscope is $\pm 1 \mu\text{m}$. The maximum error in the direction of Z axis is $\pm 3 \text{ nm}$.

The calculated average roughness R_a for this surface is $R_a = 51.3 \text{ nm}$, while parameter $R_q = 67.6 \text{ nm}$. The total maximum and absolute value of minimum roughness is $\Delta Z_{\text{max}} = 475.9 \text{ nm}$. The average roughness was calculated on the basis of nine scanned wax samples. The tests were conducted at J. Haber Surface Catalysis and Physicochemistry Institute in Kraków.

3.3.2. Ceramic slurry (sample)

Tabela 3. Warunki i wyniki pomiaru kąta zwilżania dla masy ceramicznej bez dodatku proszku węglotwórczego
Table 3. Conditions and results of measurement of the wetting angle for ceramic slurry without the addition of carbide-forming powder

Lp./No.	Próbka/Sample	Parametry/Parameters	Średni kąt / Average angle	Kąt zwilżania / Wetting angle
1	Masa ceramiczna bez dodatku proszku węglotwórczego / Ceramic slurry without addition of carbide-forming powder	Temperatura T – 23°C / Temperature T – 23°C Wilgotność w – 54% / Humidity w – 54% Ciśnienie p – 1005 hPa / Pressure p – 1005 hPa	35,78333	

3.3.3. Masa ceramiczna z dodatkami proszków

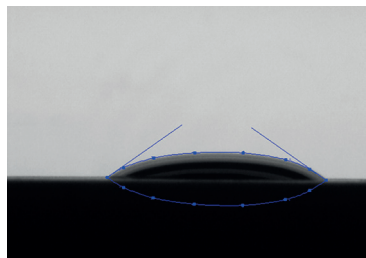
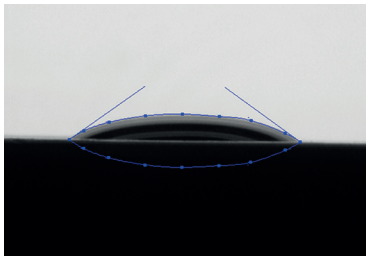
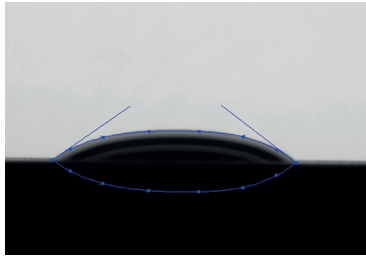
Skład masy wzorcowej:	Skład masy z pierwiastkami węglotwórczymi:
65–68% wag. Ludox	65–68% wag. Ludox
30–33% wag. Mączka molochitowa	30–33% wag. Mączka molochitowa
1% wag. Rokafenol	1% wag. Rokafenol, 0,5% wag. Antyfoam
0,5% wag. Antyfoam	0,5% wag. proszku węglotwórczego

3.3.3. Ceramic slurry with addition of powders

Composition of pattern ceramic slurry:	Composition of pattern ceramic slurry with carbide-forming particles:
65–68 wt. % Ludox	65–68 wt. % Ludox
30–33 wt. % Molochite powder	30–33 wt. % Molochite powder
1 wt. % Rokafenol	1 wt. % Rokafenol, 0.5 wt. % Antyfoam
0.5 wt. % Antyfoam	0.5 wt. % carbide-forming powder

Tabela 4. Porównania kątów zwilżania dla wybranych mas ceramicznych dla próbek A i D

Table 4. Comparisons of the wetting angles for ceramic slurry for samples A and D

Lp./No.	Próbka/Sample	Parametry/Parameters	Średni kąt / Average angle	Kąt zwilżania / Wetting angle
1	Masa ceramiczna wzorcowa / Pattern of ceramic slurry	Temperatura T – 23°C / Temperature T – 23°C Wilgotność w – 54% / Humidity w – 54% Ciśnienie p – 1005 hPa / Pressure p – 1005 hPa	34,5387	
2	Masa ceramiczna + próbka A / Ceramic slurry + sample A	Temperatura T – 23°C / Temperature T – 23°C Wilgotność w – 54% / Humidity w – 54% Ciśnienie p – 1005 hPa / Pressure p – 1005 hPa	33,2834	
5	Masa ceramiczna + próbka D / Ceramic slurry + sample D	Temperatura T – 23°C / Temperature T – 23°C Wilgotność w – 54% / Humidity w – 54% Ciśnienie p – 1005 hPa / Pressure p – 1005 hPa	35,5888	

4. Wnioski

1. Chropowatość powierzchni podkładki woskowej nie przekroczyła zakresu pomiarowego mikroskopu AFM i wynosi $\Delta z_{\max} = 475,9$ nm.
2. Dodatek proszków węglotwórczych do mas ceramicznych nie powoduje istotnych zmian kąta zwilżania i wynosi średnio 35° , nie są konieczne zmiany składu ciekłej masy ceramicznej, czyli zwiększenie ilości środków powierzchniowo czynnych i anty- spieniaczy, przez co ciekła masa ceramiczna jest bardziej ekologiczna.
3. Na podstawie dotychczasowych doświadczeń do dalszych badań technologicznych zostały wybrane próbki A (M1-G10) i D (W-metal) ze względu na wielkość cząstek mieszczącą się w szerokim zakresie $0,5\text{--}100$ μm , ich charakter polidispersyjny oraz aktywność tych pierwiastków.
4. Niezbędne jest prowadzenie dalszych badań w celu określenia kinetyki suszenia suspensji, jak również zbadanie wpływu na dyfuzję – temperatury zalewa-

4. Conclusions

1. The surface roughness of wax pattern did not exceed the measuring range of AFM microscope and is $\Delta z_{\max} = 475.9$ nm.
2. The addition of carbide-forming powders to ceramic slurry does not cause material changes to the wetting angle and on average amounts to 35° , the changes to the composition of the liquid slurry, i.e. the increase of the quantity of surfactants and anti-foaming agents is not necessary which makes the ceramic slurry more environment friendly.
3. A (M1-G10) and D (W-metal) samples were selected for further technological research on the basis of experience to date due to the size of the particles staying within the range $0.5\text{--}100$ μm , their polydisperse character and the activity of these elements.
4. Further research is required to determine the kinetics of drying the suspensions and to study the impact on the diffusion – temperature of pouring

nia ciekłym metalem oraz czasu kontaktu w stanie ciekłym metalu z naniesioną warstwą pokrycia, jak również grubości pokrycia. Oczekuje się, że w wyniku dyfuzji pierwiastków węglotwórczych na powierzchni metalu zostaną utworzone związki węglotwórcze o wymiarach nanometrycznych.

5. Wyniki pracy zostaną wykorzystane do badań wpływu pierwiastka węglotwórczego na właściwości warstwy powierzchniowej odlewów precyzyjnych ze stopów żelaza.

the liquid metal and the contact time of the metal in liquid state with the applied coating layer and the thickness of the coating. It is expected that carbide-forming nano-compounds will be created on a metal surface as a result of the diffusion of carbide-forming elements.

5. The results of the research will be used to study the impact of carbide-forming element on the properties of the surface layer of precise castings from iron alloys.

Podziękowania

W artykule przedstawiono wyniki badań prowadzonych w ramach projektu statutowego pt. „Opracowanie innowacyjnych metod wytwarzania aktywnych chemicznie nanopokryć na formy i rdzenie” (zlec. 3001/00) finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Acknowledgements

This paper presents the results of investigations carried out under a statute project entitled “Development of innovative methods to procedure chemically active nano-coatings for moulds and cores” (no. 3001/00) which is financed by the Polish Ministry of Science and Higher Education.

Literatura/References

1. Woźnica H. (2002). *Podstawy materiałoznawstwa*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
2. Prowans S. (1998). *Metaloznawstwo*. Warszawa: PWN.
3. *Pokrycie na formy i rdzenie odlewnicze do lokalnego utwardzania powierzchni odlewów i sposób lokalnego utwardzania powierzchni odlewów*, Tybulczuk J., Karwiński A., Leśniewski W., Gwiżdż A. – Instytut Odlewnictwa, Polska, (2008), Patent nr 212888.
4. Perzyk M., Waszkiewicz S., Kaczorowski M., Jopkiewicz A. (2004). *Odlewnictwo*. Warszawa: WNT.
5. Dutkiewicz E.T. (1998). *Fizykochemia powierzchni*. Warszawa: WNT.
6. Mazurkiewicz J. *Ćwiczenie 24. A. Wyznaczenie współczynnika napięcia powierzchniowego cieczy metodą wznoszenia w kapilarze. B. Wyznaczenie współczynnika napięcia powierzchniowego cieczy metodą stalagmometryczną*. Kraków: Uniwersytet Rolniczy, Pracownia Fizyczna Katedry Chemii i Fizyki, 1–9.
7. Hutera B., Smyksy K., Drożyński D. (2008). Napięcie powierzchniowe spoiwa epoksydowego stosowanego jako materiał wiążący mas formierskich. *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji*, 28(3), 57–66.
8. Rudnik S. (1996). *Metaloznawstwo*. Warszawa: PWN.
9. Dobrzański L.A. (2003). *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*. Warszawa: WNT.
10. Sobolewska E., Frączak B., Błażewicz S., Seńko K., Lipski M. (2009). Porównanie kąta zwilżalności podstawowych materiałów protetycznych stosowanych w wykonawstwie protez ruchomych w badaniach *in vitro*. *Protet. Stomatol.*, 59(6), 401–406.
11. Para G., Warszyński P., Adamczyk Z., Karwiński A. (2001). Zastosowanie metody pomiaru kąta zwilżania i napięcia powierzchniowego z kształtu kropli do oceny zwilżalności powierzchni przez spoiwa odlewnicze. *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji*, 21, 153–160.
12. Bogucki Z.A. (2006). Porównanie kąta zwilżalności silikonowych mas wyścielających Flexor i Molloplast B w badaniach *in vitro*. *Protet. Stomatol.*, 56(5), 390–392.